

На правах рукописи



СУДАРЕВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ
ЦЕМЕНТА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ
АКТИВАЦИИ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета»

Научный руководитель: Лотов Василий Агафонович,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Зырянова Валентина Николаевна,
доктор технических наук, доцент, профессор
кафедры строительных материалов и специальных
технологий ФГБОУ ВПО «Новосибирского
государственного архитектурно-строительного
университета» (Сибстрин) (г. Новосибирск)

Саркисов Юрий Сергеевич,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой химии ФГБОУ ВПО «Томского
государственного архитектурно-строительного
университета» (г. Томск)

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН (г. Томск)

Защита состоится «18» декабря 2012 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу:
634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета»

Автореферат разослан «16» ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Цементу принадлежит ведущее место среди строительных материалов, его справедливо относят к тем видам промышленной продукции, производство и потребление которых характеризует экономический потенциал страны. При этом цемент остается продуктом весьма сложной и энергоемкой технологии, что предопределяет его высокую стоимость и необходимость рационального использования при производстве композиционных материалов, в частности бетонов.

Рациональное использование цемента в составе бетонов связано с комплексным подходом в изучении процессов, протекающих в цементных системах и их интенсификации.

Данный комплексный подход базируется на обобщенном уравнении первого и второго законов термодинамики, из которого следует, что на цементные системы можно оказать пять видов энергетических воздействий: механическое, дополнительное измельчение, приводящее к образованию новой поверхности, химическое, электрофизическое и тепловое.

В связи с этими видами энергетического воздействия в настоящее время существует большое количество способов интенсификации процессов в цементных системах. В частности различные активационные способы воздействия, осуществляемые механическим путем в различных видах мельниц и диспергаторов, химические способы, осуществляемые с помощью различных видов добавок, а также ультразвуковые, электростатические и другие способы высокоэнергетического воздействия.

Однако на сегодняшний день практически отсутствуют данные об интенсификации процессов измельчения, гидратации и твердения цементных систем, вызванных механохимической активацией в энергонапряженных аппаратах, обеспечивающих концентрацию энергии в микрообъемах активируемых систем, в связи с чем, исследования в данной области представляются весьма актуальными.

Исследованию данного вопроса, а также химическому способу воздействия на процессы гидратации и твердения цемента, осуществляемому с помощью добавок различного генезиса и посвящена данная работа.

Диссертационная работа выполнялась при поддержке индивидуального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К. 2010 г», при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ГК №02.740.11.0855 «Разработка энергоэффективных технологий получения и модифицирования экологически чистых теплоизоляционных материалов с наноструктурными фазами на основе природного и техногенного сырья», а также в рамках госзадания «Наука» Минобрнауки РФ 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов».

Цель работы: Интенсифицирование процессов гидратации и твердения цемента при механохимической и химической активации.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследовать особенности изменения показателей дисперсности цементно-песчаных смесей в результате механохимической активации в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа;

- определить оптимальное время активации цементно-песчаных смесей;
- исследовать свойства цемента и цементно-песчаных смесей с химическими добавками различного генезиса;
- определить концентрации и дозировки используемых химических добавок;
- разработать технологическую схему реализации механохимического способа получения бетонных изделий на основе активированных цементно-песчаных смесей.

Научная новизна.

1. Установлен механизм интенсивной активации цемента увлажненным кварцевым песком в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа, при котором происходит измельчение частично гидратированного цемента более твердым и абразивным материалом – песком, вследствие образования в смесителе скоростных встречных потоков, движущихся со скоростью 30-80 м/с. Оптимальное время активации составляет 60 с. При таком воздействии происходит уменьшение среднеобъемного размера частиц с 17,9 до 14,0 мкм и увеличение удельной поверхности смеси с 175 до 217 м²/кг (по ПСХ-2), и с 1264 до 1491 м²/кг (по БЭТ).

2. Наиболее интенсивно протекает активация цемента в сыпучей смеси с влажным (3-8 %) кварцевым песком. При контакте влажного песка и цемента, вода интенсивно взаимодействует с частицами цемента с образованием в поверхностном слое первичных продуктов гидратации с частицами нанодисперсного (4-17 нм) размера, а степень гидратации цемента при перемешивании в течение 30-120 с составляет 5-7 %.

3. Увеличение концентрации протонов в системе «цемент-вода», достигаемое при введении растворов до 1 % HF и H₂SO₄ способствует увеличению прочности цементного камня в среднем на 29,8 % с HF и 43,2 % с H₂SO₄. Установлено, что 0,5 % водный раствор плавиковой кислоты позволяет повысить прочность цементного камня уже после 3 суток твердения воздушно-влажных условиях до прочности бездобавочного цементного камня 28 суточного твердения. Показано, что при затворении цемента 2 % раствором HF, происходят обменные реакции с алюминатной фазой цемента, в результате чего происходит образование труднорастворимых соединений Ca₂AlF₇, AlF₃, которые выступают в роли центров кристаллизации для продуктов гидратации клинкерных минералов цемента.

4. Установлено, что введение алкилбензолсульфоната натрия в малых концентрациях (0,002 %) приводит к образованию равномерно распределенных пор в цементном камне, в которые мигрируют образовавшийся портландит и этtringит, в результате чего формируется структура цементного камня с повышенным содержанием высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция, что приводит к росту прочности цементного камня практически в 2 раза после года твердения в воздушно-влажных условиях.

Практическая ценность работы:

- установлены оптимальные технологические параметры процесса механохимической активации цементно-песчаных смесей;
- получен комплекс данных о влиянии химических добавок различной природы на свойства цемента и цементно-песчаных смесей, включая смеси,

полученные путем предварительной активации в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа;

- показано, что при помощи объемных фазовых характеристик системы «цемент-вода» можно количественно оценивать влияние различных химических добавок на процессы гидратации и твердения, и определять константы скорости гидратации цемента в различные сроки;

- механохимическая активация цементно-песчаных смесей в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа в течение 60 с приводит к увеличению прочности при сжатии тяжелых бетонов в возрасте 28 суток на 20-40 %, а неавтоклавных пенобетонов на 26-67 % без существенного отклонения их от проектной плотности;

- предложены принципиальные технологические схемы производства бетонных смесей с применением центробежного смесителя-дезинтегратора роторного типа, близкие к реальному производству. За счет повышения марки готовых бетонных изделий при использовании активированных цементно-песчаных смесей экономический эффект составит около 300 руб/м³ бетона.

На защиту выносятся:

- механохимические и химические способы воздействия на цементные системы;

- данные об активационном действии обработки в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа на увлажненные цементно-песчаные смеси;

- оптимальные режимы активации цементно-песчаных смесей;

- данные о химической активации процессов гидратации и твердения цемента с помощью различных видов добавок;

- усовершенствованные технологии производства бетонов на активированных цементно-песчаных смесях;

- характеристики свойств тяжелых и ячеистых бетонов на активированных цементно-песчаных смесях.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVI и XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск 2010, 2011 гг.); Международном семинар-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (Москва 2010 г.); XV и XVI Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск 2011, 2012 гг.); X Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск 2010 г.); VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, ИМЕТ РАН, 2011 г.); Молодежной конференции, посвященной Международному году химии (Казань, 2011 г.); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 155

наименований и 2 приложений. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц, 60 рисунков.

Публикации по работе. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференций, в том числе 4 статьи в специализированных научных журналах, получен 1 патент и 1 положительное решение о выдаче патента.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе (Современные способы активирования процессов в цементных системах) рассмотрены различные способы активирования процессов в цементных системах и основные теории твердения вяжущих, приведено описание установок для активации цемента.

Анализ литературных данных о современных способах активирования процессов в цементных системах показал, что в настоящее время существует различное множество физических, физико-химических и химических способов по активации процессов в данных системах с присущими им достоинствами и недостатками.

Представления об активировании процессов в цементных (бетонных) системах развиты в работах Ю.Я. Штаермана, Ю.Г. Хаютина, В.И. Соломатова, О.П. Мчедлова-Петросяна, И.Н. Ахвердова, В.Н. Шмигальского и многих других. Однако по-прежнему отсутствует единый подход к изучению цементных систем и способов активации процессов в них.

Подход к изучению этих процессов основывается на понимании и выборе внешних энергетических воздействий на все дисперсные системы, и в частности на систему «цемент-вода». Выбор этих воздействий базируется на использовании уравнения Гиббса, являющегося выражением объединенных законов термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \phi\Delta q - T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔG , ΔH , $T\Delta S$ – соответственно свободная энергия, энтальпийный и энтропийный факторы системы «цемент-вода»;

$P\Delta V$ – работа, совершаемая системой при изменении объема, или энергия, необходимая для производства этого изменения;

$\sigma\Delta s$ – работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при производстве этого изменения;

$\mu\Delta n$ – работа, совершаемая системой, или энергия, выделяемая или поглощаемая при образовании новых химических соединений и взаимопревращений количества вещества в системе, а также изменений ее фазового состава;

$\phi\Delta q$ – работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изменения ионного состава жидкой или твердой фазы, при диспергировании и образовании новых поверхностей.

Основываясь на термодинамическом подходе, а точнее на механическом и химическом способах энергетического воздействия на систему «цемент-вода»,

осуществляемых при помощи механохимической активации цементно-песчаных смесей в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа (ЦСДРТ) и химической (добавки различного генезиса) и были проведены исследования по интенсификации процессов гидратации и твердения в цементных системах.

Вторая глава (Характеристика сырьевых материалов. Методы и методики исследования). В работе использовались портландцемент ПЦ 500 Д0 ООО «Топкинский цемент» (г. Топки, Кемеровская область), отвечающий требованиям ГОСТ 10178; песок строительный ООО «СК СибДом» (г. Томск) с $M_{кр} = 2,41$, соответствующий требованиям ГОСТ 8736-93; гравий ОАО «ТСК» (г. Томск) фракции 3-20 мм, соответствующий ГОСТ 8267; технологические добавки (растворы неорганических кислот (HF , H_2SO_4), микрокремнезем ОАО «Кузнецкие ферросплавы», добавка алкилбензолсульфоната натрия (АБСН)). Характеристика портландцемента приведена в табл. 1.

Таблица 1. Химический и минералогический состав портландцемента ООО «Топкинский цемент»

Химический состав, мас. %							Минералогический состав, мас. %					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	ппп	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$\text{CaO}_{\text{св}}$	
21,36	5,51	4,15	67,15	1,35	1,35	0,24	65,4	14,5	7,5	12,4	0,20	

$KH = 0,939$; $n = 2,21$; $p = 1,33$.

Для изучения гранулометрического состава активированных цементно-песчаных смесей использовался лазерный анализатор SK LAZER MICRON SIZER PRO-7000 (Япония), рентгеновский анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3М, использовали фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучение. Термический анализ проводили на дифференциальном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter фирмы «NETZSCH» (Германия), микрокалориметрический анализ проводили с помощью дифференциального микрокалориметра (ДМК), истинную плотность образцов определяли с помощью гелиевого пикнометра Ultrapycnometer 1000 (США), удельную поверхность активированных цементно-песчаных смесей по БЭТ определяли при помощи Quantachrome NovaWin2 (США). С помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 (Голландия) исследовали микроструктуру образцов.

Физико-механические свойства полученных цементных и композиционных образцов определяли по стандартным методикам.

Третья глава (Интенсификация процессов гидратации и твердения цемента в ЦСДРТ). В данной главе содержатся результаты исследований процессов механической активации увлажненных цементно-песчаных смесей в ЦСДРТ.

Обработка смесей проводилась в ЦСДРТ периодического действия (рис.1) с внутренним диаметром барабана – 0,20 м, длиной образующей барабана – 0,11 м и диаметром ротора – 0,18 м.

Крестообразный ротор образован четырьмя стойками и четырьмя гребенками. Гребенки содержат по 9 рабочих пальцев диаметром 0,3 см и высотой 2,1 см. Зазор между внутренним диаметром барабана и пальцами – 2 мм. Число оборотов барабана – 1500 об/мин, ротора – 1500 об/мин. Мощность электродвигателей барабана и ротора по 1,1 кВт. Барабан и ротор вращаются в противоположных направлениях.

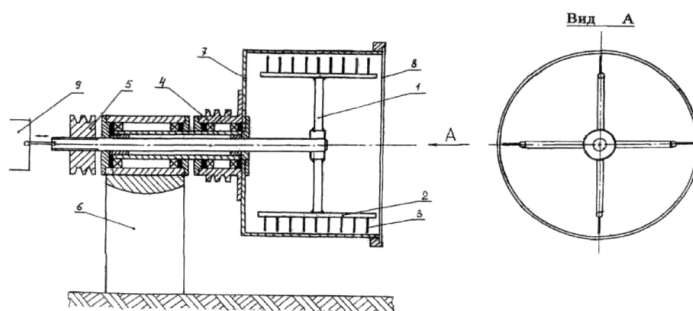


Рис. 1. Устройство ЦСДРТ периодического действия
1 – стойки; 2,3 – гребенки; 4,5 – шкивы; 6 – опора; 7 – корпус; 8 – крышка;
9 – вибрационное устройство.

Загружаемый материал: смесь цемента (Ц) и влажного песка $W_{\text{абс}} = 3,5\%$ (П) в соотношении Ц:П = 0,35:0,65, общее количество загружаемого материала 0,5 кг. В процессе перемешивания смесь дополнительно увлажнялась до 8 %, увлажнение свыше нежелательно, так как происходит налипание смеси на рабочий орган смесителя.

Сущность предлагаемого способа активации заключается в том, что при поступлении цементно-песчаной смеси в ЦСДРТ, формируются два взаимонаправленных потока смеси, движущихся в слое толщиной 2,5-3,4 см навстречу друг другу со скоростью 14-16 м/с, в котором частицы цемента и песка соударяются на скорости 28-32 м/с и измельчаются до более тонкого состояния. А так как частицы кварцевого песка обладают более высокой твердостью (7 по шкале Мооса) по сравнению с гидратированными клинкерными минералами цемента, то при скоростном смешении цементно-песчаной смеси, частицы песка выполняют роль абразивных мелющих тел.

Время обработки цементно-песчаной изменялось в пределах 30-120 с, с интервалом 30 с. После обработки из увлажненной смеси отбиралась проба массой 10-15 г, высушивалась при температуре 110-120 °С, после чего у пробы определялись удельная поверхность и гранулометрический состав табл. 2.

Таблица 2. Характеристика дисперсности цементно-песчаных смесей

№ п.п	Наименование показателя	Время активации, с			
		0	30	60	120
1	Среднеобъемный размер частиц, мкм	17,9	15,3	14,0	14,3
2	Удельная поверхность (по ПСХ-2), м ² /кг	175	191	217	269
3	Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /кг	1264	1393	1491	1771
4	Объемная доля частиц с размером менее 4 мкм, %	18,5	23,8	24,8	17,7
5	Объемная доля частиц с размером менее 16 мкм, %	46,8	51,3	53,7	54,4
6	Объемная доля частиц с размером менее 32 мкм, %	70,0	71,5	74,0	85,0

Весьма важно, что при контакте влажного песка и цемента, вода начинает интенсивно взаимодействовать с частицами цемента с образованием в поверхностном слое цементных частиц первичных продуктов гидратации – гидроксида кальция, гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. За счет этого взаимодействия происходит аморфизация и дополнительное диспергирование поверхностного слоя частиц цемента, который легко сдвигается частицами песка и образует в цементно-песчаной смеси фракцию высокоактивных частиц нанодисперсного размера, которая находится преимущественно в составе агрегатов с микронными частицами (рис. 2).

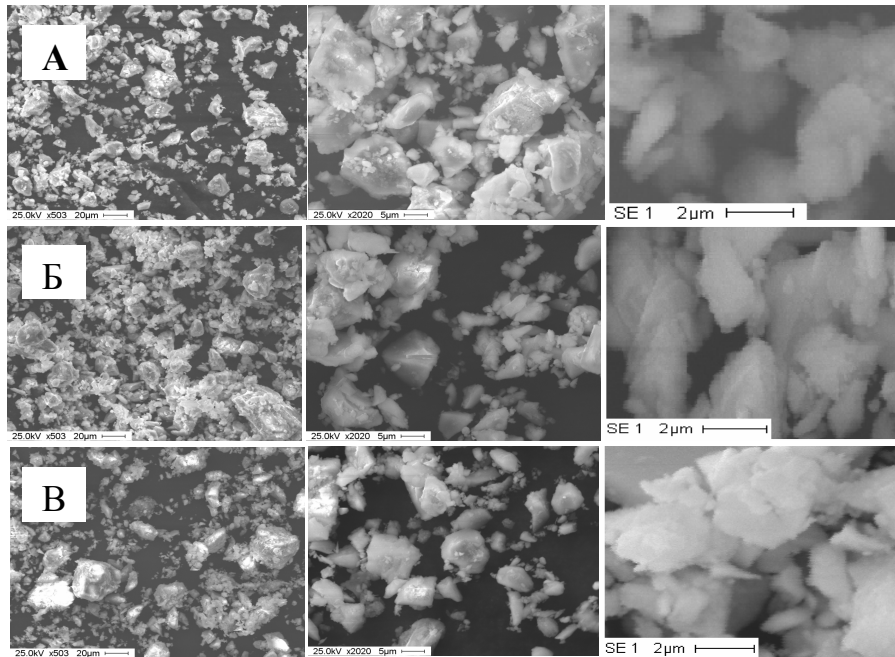


Рис. 2. Микрофотографии активированной цементно-песчаной смеси, полученные с использованием методов растровой электронной микроскопии:
а) $\tau = 30$ с; б) $\tau = 60$ с; в) $\tau = 120$ с.

Важным показателем для оценки протекания процессов при активации цементно-песчаных смесей является снижение истинной плотности (рис. 3), вследствие увеличения дефектности частиц песка и предварительной гидратации цемента. Причем степень гидратации цемента при активации увлажненных цементно-песчаных смесей в течение 30-120 с составляет 5-7 %.

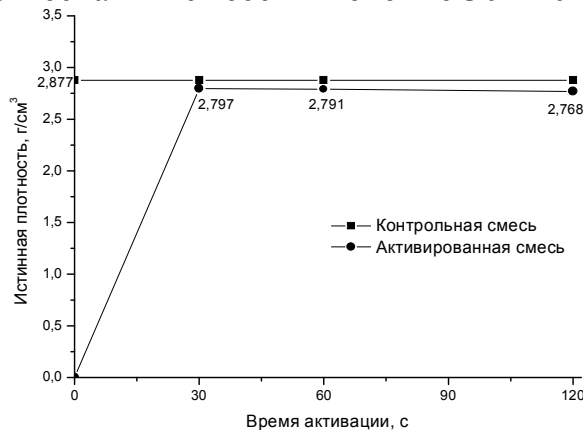


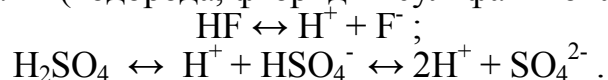
Рис. 3. Влияние времени активации на изменение истинной плотности смеси

На основании этого можно утверждать, что при активации увлажненной цементно-песчаной смеси в ЦСДРТ происходит не просто механическая активация, приводящая к увеличению удельной поверхности смеси, а механохимическая, которая приводит не только к изменению удельной поверхности и дефектности активируемых структур, но и к изменению важнейшего показателя активации – истинной плотности смеси, вследствие увеличения объема новообразований при гидратации вяжущего.

Четвертая глава (Интенсификация процессов гидратации при твердении цемента с помощью химических добавок) посвящена

исследованию химических добавок различного генезиса на процессы гидратации и твердения цемента.

В работе в качестве добавок-ускорителей твердения цемента были использованы водные **растворы кислот** (плавиковая, серная) с различными концентрациями (0,5; 1; 2; 3 %) в качестве жидкости затворения. Как известно при растворении кислот в воде они диссоциируют и насыщают воду соответствующими ионами (водорода, фторид- и сульфат- ионами).



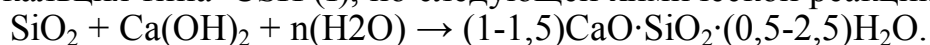
В свою очередь ионы водорода (т.е. протоны) при первичном контакте с частицами цемента и при реакции гидролиза, обладают аномально высокой подвижностью – $3,26 \cdot 10^{-5}$ м/с при напряженности электрического поля 1 В/см и высокой проникающей способностью, так как их размеры на несколько порядков меньше размеров кристаллической решетки клинкерных минералов цемента. Протоны, проникающие в кристаллическую решетку минералов, связываются прочной связью с электроотрицательными атомами кислорода и образуют гидроксидионы. Кроме того, протоны вступают в реакции ионного обмена с катионами ($\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$ и др.), в результате чего наряду с гидроксидионами образуются аквакомплексы $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и первичные молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер которых сопоставим с размерами кристаллической решетки основных минералов, и за счет этого происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц, размером 5-10 нм.

Фторид-, сульфат ионы вступают в обменные реакции с первичными продуктами гидратации цемента с образованием нерастворимых (или практически нерастворимых) соединений фторидов и сульфатов, которые выступают уже не как добавки-ускорители схватывания и твердения цемента, а как добавки-затравки, являясь центрами кристаллизации для продуктов гидратации клинкерных минералов цемента

Добавка алкилбензолсульфоната натрия (АБСН) использовалась в виде водных растворов с концентрацией 0,002; 0,004; 0,008; 0,012 %.

Механизм действия данной добавки обусловлен ее адсорбцией на поверхности гидратных новообразований, приводящей к уменьшению межфазовой энергии (облегчается дезагрегация частиц) и высвобождению большей части иммобилизованной воды, которая увеличивает пластифицирующий эффект.

Добавка микрокремнезема (МК). Количество добавки микрокремнезема составляло 1, 2, 4 и 6 % от массы цемента. Данная добавка, обладая повышенной реакционной способностью, вследствие повышенной дисперсности и развитой удельной поверхности, способна вступать при этом в химические реакции с продуктами гидратации цемента, в основном с известью, выделяющейся в результате гидролиза трехкальциевого силиката (C_3S) при гидратации цемента. При этом, в основном, образуются низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH (I) , по следующей химической реакции:



Образуемое по реакции дополнительное количество гидросиликатов кальция, создает стесненное состояние в системе «цемент-вода», за счет вовлечения активной части добавки в процессы формирования структуры

цементного камня, придавая тем самым этой структуре повышенную плотность и прочность в процессе твердения.

Эффективность действия химических добавок была проверена на кинетике набора прочности цементного камня. Из цементного теста нормальной густоты ($B/C = 0,25$), приготовленного путем затворения водными растворами кислот или АБСН различных концентраций, либо путем смешения цемента с добавками МК и затворенного водой, формовались образцы размером $2 \times 2 \times 2$ см, которые затем выдерживались в воздушно-влажных условиях. Через определенные сроки твердения образцов, определялся их предел прочности при сжатии, результаты образцов с химическими добавками представлены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние химических добавок различных концентраций на прочность цементного камня

Добавка	Концентрация, %	Прочность при сжатии (МПа) после твердения в течение, сут				
		3	7	14	28	1 год
Б/Д	-	41,8	47,1	49,2	50,0	67,9
HF	0,5	50,0	56,9	57,9	62,2	100,3
	1	36,1	40,3	41,1	67,6	111,7
	2	38,9	39,1	41,9	60,2	69,3
H ₂ SO ₄	0,5	35,2	46,6	60,9	77,7	58,3
	1	40,8	44,5	57,6	65,5	60,2
АБСН	0,002	41,5	49,6	55,7	64,2	129,9
МК	4	62,6	63,1	65,0	67,9	102,7

Б/Д – без добавок, затворенные водой; АБСН – алкилбензолсульфонат натрия; МК – микрокремнезем.

Использование данных химических добавок интенсифицирует набор прочности цементного камня. После 28 суток твердения воздушно-влажных условиях прочность цементного камня увеличивается в среднем на 29,8 % с добавкой до 1 % HF, на 43,2 % с добавкой до 1 % H₂SO₄, на 28,4 % с АБСН и на 35,8 % с добавкой до 4 % МК.

Из табл. 3 следует, что 0,5 % водный раствор плавиковой кислоты позволяет повысить прочность цементного камня уже после 3 суток твердения воздушно-влажных условиях до прочности бездобавочного цементного камня 28 суточного твердения, а добавка МК – превысит данную прочность на 25,2 %.

Однако из результатов табл. 3 видно, что прочность цементных образцов, затворенных 0,5 и 1 % растворами серной кислоты после года твердения в воздушно-влажных условиях, резко падает. Это обуславливается переходом трехсульфатной $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30-32)H_2O$ в односульфатную $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ форму гидросульфатоалюмината кальция в затвердевшем цементном камне. Образование данной формы гидросульфатоалюмината кальция сопровождается обычно перекристаллизацией этtringита, приводящей к скачкообразному изменению прочности. Это связано, с изменением объема твердой фазы, который уменьшается по сравнению с объемом исходного этtringита, так как его истинная плотность составляет $1,73 \text{ г/см}^3$, а односульфатной формы – $1,95 \text{ г/см}^3$.

Изменение фазового состава твердеющей системы «цемент-вода» можно представить графически в виде фазовой диаграммы в тройной системе координат (Кт-Кж-Кг). Причем данная диаграмма позволяет обозначить

траекторию изменения фазового состава не только по K_T (объемная концентрация твердой фазы), но и с учетом жидкой и газообразной фазы.

С помощью фазовых диаграмм можно анализировать процессы формирования структуры в системе «цемент-вода», а также можно рассчитать объемную концентрацию новообразований (N) в данной системе (степень заполнения порового пространства $(1 - K_{T1})$ в цементном камне продуктами гидратации):

$$N = (K_{T2} + K_{T1}) / (1 - K_{T1}), \quad (2)$$

где K_{T1} , K_{T2} – объемные доли твердой фазы в исходном и конечном состоянии.

На рис. 4 представлены фазовые диаграммы процессов гидратации и твердения бездобавочного цемента и с добавкой 0,002 % АБСН.

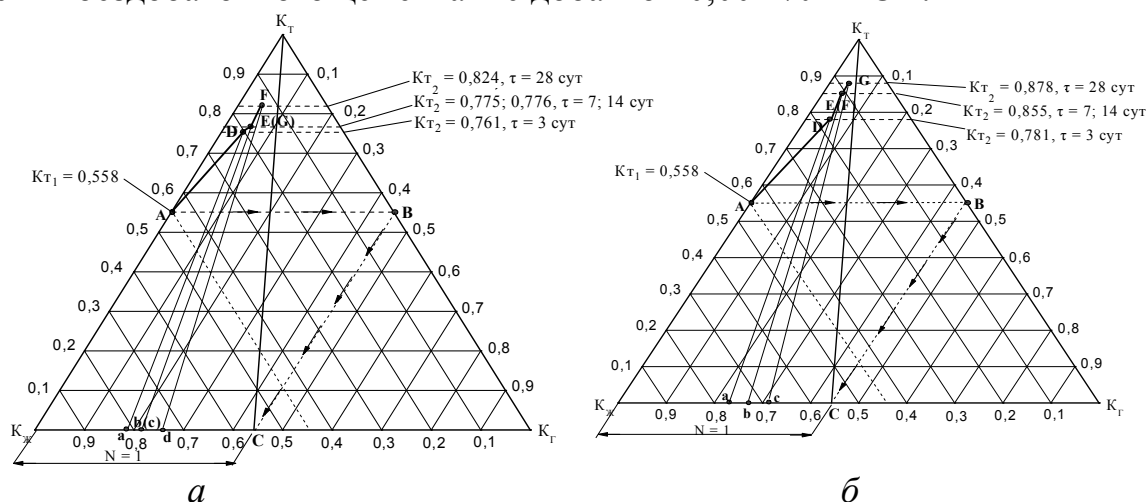


Рис. 4. Фазовые диаграммы процессов гидратации и твердения цементного камня: а) без добавок; б) с добавкой 0,002 % АБСН

Из диаграмм видно, что добавка 0,002 % АБСН увеличивает объемное содержание твердой фазы на 5,4 %, что благоприятно сказывается на прочности цементного камня, вследствие заполнения свободного порового пространства продуктами гидратации, которое в среднем на 12 % выше, чем для цемента затворенного водой.

Степень гидратации и структурно-энергетические параметры системы «цемент-вода» оценивались на основании объемных фазовых характеристик по методу В.А. Лотова.

Полноту протекания процессов гидратации оценивали по степени гидратации α_r , которая рассчитывается следующим образом:

$$\alpha_r = (K_{ж1} - K_{ж2}) / K_{ж1}. \quad (3)$$

где $K_{ж1}$, $K_{ж2}$ – объемные доли жидкой фазы в исходном и конечном состоянии.

По данной формуле были рассчитаны степени гидратации для различных видов цементных систем, на основании которых был построен график (рис. 5).

Исследуемые добавки, взятые в оптимальных концентрациях (количествах), благоприятно влияют на процессы гидратации цемента. По влиянию на степень гидратации цементных систем добавки можно расположить в ряд:

активная минеральная добавка > ПАВ > кислоты.

Процессы гидратации и твердения цемента, сопровождающиеся изменением фазового состава, развиваются в течение длительного времени, и поэтому параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно использовать для описания кинетики происходящих процессов. Структурно-энергетический параметр (n), характеризующий интенсивность перестройки структуры, рассчитывается по формуле:

$$n = \frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} \bigg/ \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}} \quad (4)$$

где K_{T1} , K_{T2} – объемные доли твердой фазы в исходном и конечном состоянии.

Степень перестройки структуры (α_n) рассчитывается по формуле:

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i}, \text{ отн. ед.} \quad (5)$$

Графическая зависимость степени перестройки структуры от времени твердения цементного камня представлена на (рис. 6).

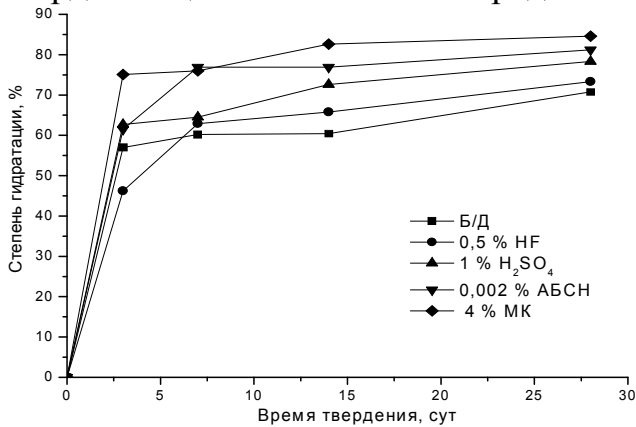


Рис. 5. Зависимость степени гидратации от времени твердения цементного камня

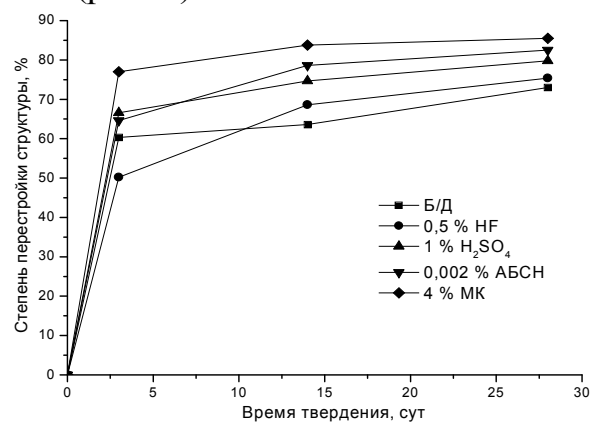


Рис. 6. Зависимость степени перестройки структуры от времени твердения цементного камня

С добавками кислот, АБСН и МК степень перестройки структуры цементного камня повышается. Из добавок кислот наибольшее влияние на степень перестройки структуры оказывает 1 % раствор H₂SO₄, который к поздним срокам твердения (28 сут.) увеличивает ее на 9,3 %, добавка АБСН (0,002 %) повышает степень перестройки структуры на 13,0 %, а 4 % МК повышает степень перестройки структуры на 17,1 %.

Используемые добавки в оптимальных концентрациях положительно влияют на процессы структурообразования в цементном камне. По влиянию на степень перестройки структуры цементного камня добавки можно расположить в ряд:

активная минеральная добавка > ПАВ > кислоты.

Заменив в уравнении $K \cdot \tau = \alpha / (1 - \alpha)$ (где α – степень гидратации; K – константа скорости реакции; τ – время гидратации), используем для описания кинетики гидратации, величину α на α_n , т.е. степень перестройки структуры, и подставляя вместо α_n параметр n как наиболее чувствительный к перестройке, получим:

$$n = 1 + K \cdot \tau \quad (6)$$

Это уравнение можно представить в общем виде:

$$n = n_0 + K \cdot \tau \quad (7)$$

С достаточной степенью приближения зависимость $n = f(\tau)$ можно представить в виде трех линейных участков ($\tau = 0 - 3$ сут., $\tau = 3 - 14$ сут., $\tau = 14 - 28$ сут.), продолжение которых до пересечения с ординатой n дает значение n_0 , характеризующее достигаемый уровень начальной перестройки структуры, необходимое для развития процессов в соответствующем временном интервале (рис. 7).

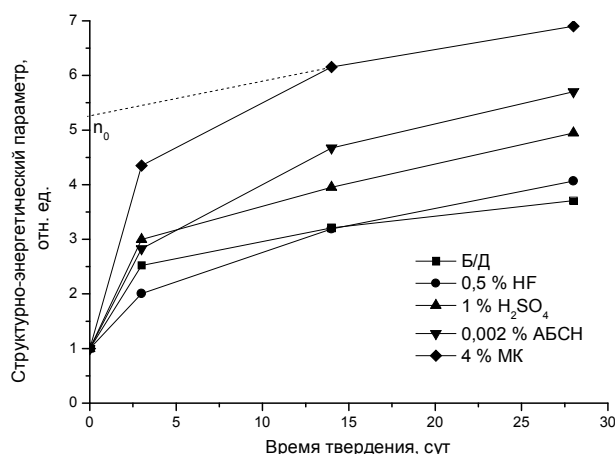


Рис. 7. Зависимость структурно-энергетического параметра (n) от времени твердения цементного камня

Кинетические зависимости гидратации и твердения цементного камня с различными химическими добавками представлены в табл. 4.

Таблица 4. Кинетические зависимости гидратации цемента

Добавка	Концентрация, %	Период времени, сутки		
		0-3	3-14	14-28
Б/Д	-	$n = 1 + 0,500\tau$	$n = 2,40 + 0,043\tau$	$n = 2,70 + 0,018\tau$
HF	0,5	$n = 1 + 0,333\tau$	$n = 1,70 + 0,079\tau$	$n = 2,40 + 0,064\tau$
H ₂ SO ₄	1	$n = 1 + 0,667\tau$	$n = 2,70 + 0,057\tau$	$n = 2,70 + 0,032\tau$
АБСН	0,002	$n = 1 + 0,600\tau$	$n = 2,40 + 0,079\tau$	$n = 3,60 + 0,036\tau$
МК	4	$n = 1 + 1,100\tau$	$n = 3,80 + 0,107\tau$	$n = 5,30 + 0,021\tau$

Б/Д – без добавок, затворенные водой; АБСН – алкилбензолсульфонат натрия; МК – микрокремнезем.

Полученные уравнения дают наглядное описание кинетических зависимостей процесса гидратации цемента. На основании кинетических зависимостей, а точнее на основании константы скорости гидратации, данные добавки можно расположить в ряд:

$$\begin{aligned} & \text{МК} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{АБСН} > \text{HF} - \text{ранние сроки 3 сут;} \\ & \text{МК} > \text{HF (АБСН)} > \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{до 14 сут;} \\ & \text{HF} > \text{АБСН} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{МК} - \text{поздние сроки 28 сут.} \end{aligned}$$

Как видно из графиков (рис. 5-7), все используемые в работе добавки интенсифицируют процессы гидратации цемента. По влиянию добавок на величину структурно-энергетического параметра (интенсивности процессов гидратации цемента) их можно расположить в ряд:

$$\text{активная минеральная добавка} > \text{ПАВ} > \text{кислоты.}$$

Рентгенофазовый анализ показал, что при затворении цемента 2 % раствором плавиковой кислоты, происходят обменные реакции с алюминатной фазой цемента, в результате чего образуются труднорастворимые соединения

Ca_2AlF_7 , AlF_3 , которые выступают в роли центров кристаллизации для продуктов гидратации клинкерных минералов цемента (рис. 8).

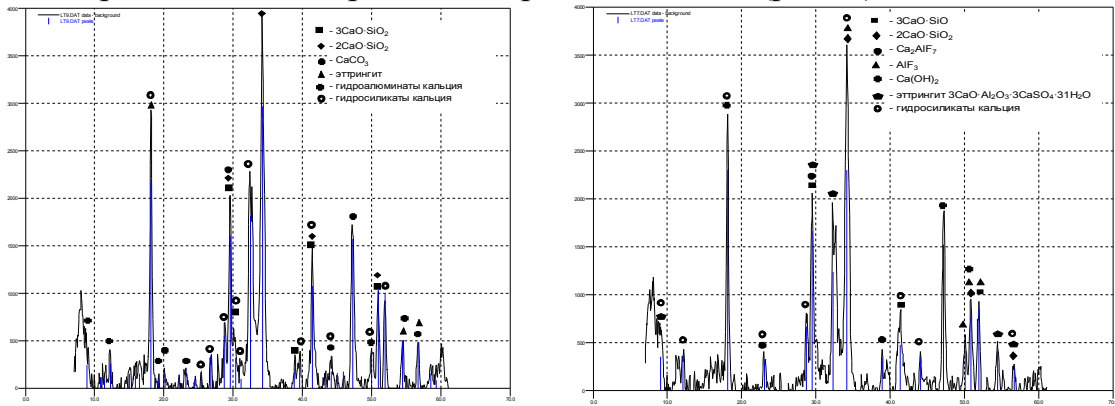


Рис. 8. РФА образца цемента а) без добавок; б) с добавкой 2 % раствора HF.

Микроструктуры бездобавочного цементного камня и с химическими добавками, твердевшие в воздушно-влажных условиях при нормальных температурах в течение года представлены на (рис. 9).

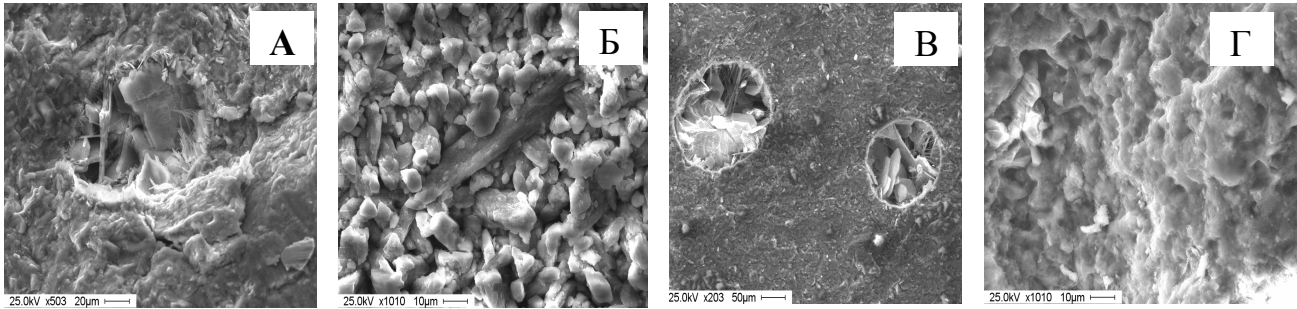


Рис. 9. Микрофотографии цементного камня: а) без добавок; б) с добавкой 0,5 % HF; в) с добавкой 0,002 % АБСН; г) с добавкой 4 % МК

На микрофотографии бездобавочного цемента (рис. 9, а) видно, что в процессе твердения цементного камня происходит пронизывание его пор игольчатыми кристаллами этtringита, который выступает центром кристаллизации для образующихся других гидратных соединений. Таким образом, происходит зарастание пор, что играет важную роль в омоноличивании камня и увеличении его прочности.

Цементный камень с добавками (рис. 9, б, в) представляет собой конгломерат, состоящий из блоков различного размера, поры в котором либо отсутствуют (0,5 % раствором HF), либо заполняются и зарастают отдельными иглами этtringита и кристаллами портландита (0,002 % раствор АБСН).

Введение АБСН в малых концентрациях (0,002 %) приводит к образованию равномерно распределенных пор в цементном камне (рис. 9, б), в которые мигрируют образовавшиеся портландит и этtringит, в результате чего формируется структура цементного камня с повышенным содержанием высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция, что приводит к росту прочности цементного камня практически в 2 раза после года твердения в воздушно-влажных условиях.

Цементный камень с добавкой микрокремнезема (рис. 9, г) представляет собой сросшиеся гелеобразные тончайшие пластинки низкоосновных гидросиликатов кальция, синтезируемые в результате пуццолановой реакции.

Исследования элементного состава цементного камня показали, что действие данных добавок приводит к более равномерному распределению концентраций атомов кальция, как по всей поверхности скола, так и в малых участках. Это подтверждает усиление процессов гидролиза клинкерных минералов и интенсифицирует процессы гидратации.

Ускорение процесса гидратации и последующего процесса твердения приводит более равномерной кристаллизации новообразований, их дальнейшей собирательной рекристаллизации, обеспечивающих более однородную матрицу, которая обладает повышенной плотностью и прочностью.

Влияние химических добавок различных концентраций, введенных в неактивированную цементно-песчаную смесь, было проверено на кинетике набора прочности образцов мелкозернистого бетона.

Навески цемента с песком (Ц:П=35:65) затворялись кислотой определенной концентрации (0,5 % HF и 1 % H₂SO₄), 0,002 % раствором АБСН, либо к цементу добавлялась навеска 4 % МК. Затем из полученной тщательно перемешанной смеси с различными водоцементными отношениями (0,35...0,50), формовались образцы-кубы размером 3х3х3 см. Полученные образцы твердели в ванне с гидравлическим затвором в течение 3, 7, 14 и 28 суток. После каждого срока твердения определялся предел прочности при сжатии образцов. Результаты исследования приведены (рис. 9).

Исследования показали, что введение химических добавок при изготовлении мелкозернистых бетонов является целесообразным и позволяет повысить прочность данных видов бетонов после 28 суток твердения в среднем на 38,2 % с добавкой 0,5 % раствора HF, на 26,4 % - 1 % раствора H₂SO₄, на 18,6 % - 0,002 % АБСН и на 53,6 % - 4 % МК.

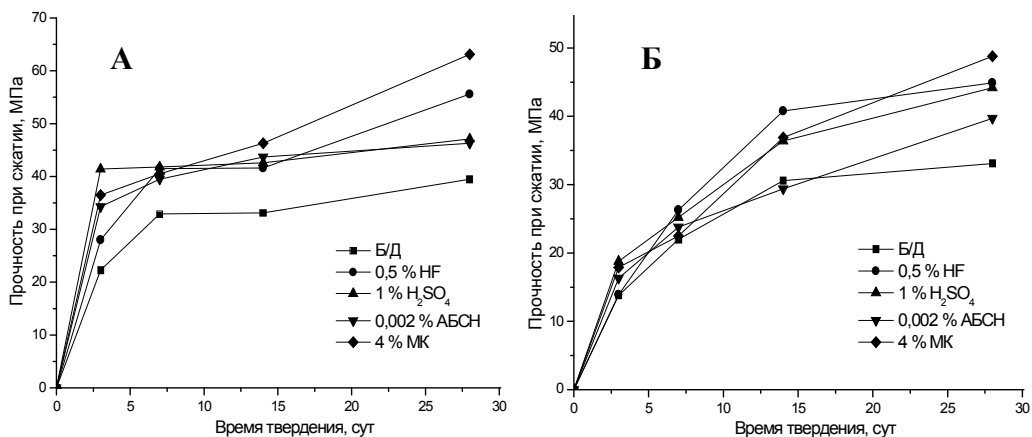


Рис. 9. Зависимость прочности образцов мелкозернистого бетона от времени твердения: а) В/Ц = 0,35; б) В/Ц = 0,50

Влияние химических добавок на предварительно активированные цементно-песчаные смеси исследовалось с помощью кинетики набора прочности образцов.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что оптимальное водоцементное отношение для активированных цементно-песчаных смесей с химическими добавками в ЦСДРТ составило В/Ц = 0,40.

Водные растворы кислот в малых концентрациях (0,5 % HF; 1 % H₂SO₄), использовались в качестве жидкости затворения для предварительно активированной цементно-песчаной смеси, из которой затем формовались образцы кубы 3х3х3 см мелкозернистого бетона. Полученные образцы выдерживались в воздушно-влажных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 суток.

Добавка 0,002 % АБСН использовалась в следующей последовательности: в ЦСДРТ загружалась смесь из предварительно увлажненного до 8 % песка, данным раствором и цемента, которая после активации в течение разного времени затворялась этим же раствором до различных водоцементных отношений (0,35...0,50), из полученных смесей формовались образцы размером 3х3х3 см, которые выдерживались в воздушно-влажных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 суток.

Активная минеральная добавка (4 % от массы цемента) загружалась в ЦСДРТ одновременно с цементом и увлажненным до 8 % песком, после активации в течение разного времени вся смесь затворялась водой до различных водоцементных отношений (0,35...0,50), после чего из предварительно активированной смеси формовались образцы 3х3х3 см, которые выдерживались в воздушно-влажных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 суток.

Прочность при сжатии полученных образцов мелкозернистого бетона с химическими добавками приведены на (рис. 10).

Анализ результатов показал, что 0,5 % раствор HF практически не меняет прочность мелкозернистого бетона, изготовленного из активированной цементно-песчаной смеси, тогда как 1 % раствор H₂SO₄ снижает прочность данных видов бетонов на 14 %. Это связано с тем, что концентрация водного раствора 1 % H₂SO₄ является достаточно высокой для данной активированной смеси и приводит к преобладанию скорости химической реакции над процессами гидратации и твердения цемента в составе цементно-песчаной смеси.

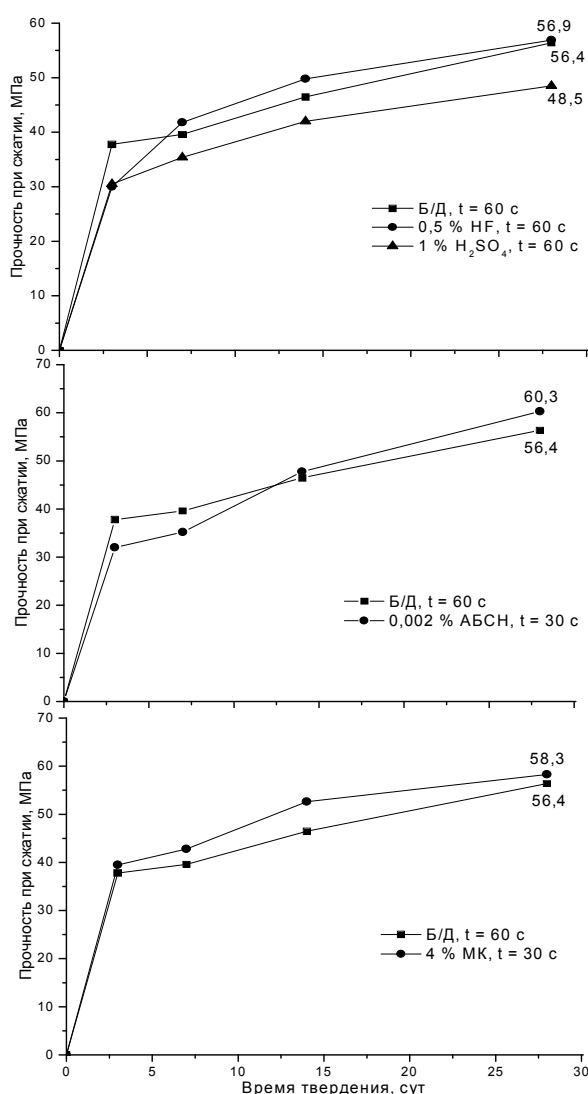


Рис.10. Кинетика набора прочности мелкозернистого бетона с химическими добавками, при оптимальном В/Ц = 0,40

Что касается добавок 0,002 % АБСН и 4 % МК, то данные добавки незначительно повышают прочность мелкозернистого бетона (в среднем на 3-7 %), но при этом снижают время активации до 30 с.

В пятой главе (Технологии и свойства композиционных материалов на основе активированных цементно-песчаных смесей) приведены результаты исследования тяжелых и ячеистых бетонов на основе активированных цементно-песчаных смесей.

Выбор технологической схемы получения тяжелых бетонов связан со способом приготовления бетонной смеси, по которому смешение компонентов смеси осуществляется в следующей последовательности: сначала перемешиваются расчетные количества портландцемента и кварцевого песка с естественной влажностью 3-5 % в ЦСДРТ в течение 60 с (оптимальное время активации установлено на цементно-песчаных образцах), после чего полученная сыпучая цементно-песчаная смесь с конечной влажностью 5-8 % (дополнительное увлажнение) поступает в бетоносмеситель, в который подается крупный заполнитель (гравий) и остальное количество воды для совместного перемешивания всех компонентов бетонной смеси расчетного состава в течение 5 мин до получения однородной бетонной смеси, из которой методом виброуплотнения формовали образцы-кубы размером 7×7×7 см, и у которых определялась прочность при сжатии после пропаривания по режиму 1 + 6 + 1 ч и после твердения в воздушно-влажных условиях в течение 28 суток. Результаты испытаний тяжелых бетонов различных проектных марок представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты испытаний тяжелых бетонов

Проектная марка бетона	Прочность при сжатии (МПа) после твердения в течение, сут					Средняя плотность бетона, кг/м ³
	3	7	14	28	ТВО*	
М 300	<u>19,2</u>	<u>20,3</u>	<u>27,6</u>	<u>31,0</u>	<u>26,2</u>	<u>2342</u> 2311
	24,9	25,6	34,5	43,7	31,8	
М 400	<u>23,2</u>	<u>25,3</u>	<u>35,7</u>	<u>43,8</u>	<u>30,7</u>	<u>2318</u> 2307
	26,3	30,4	41,3	52,7	36,8	
М 500	<u>29,3</u>	<u>32,2</u>	<u>44,2</u>	<u>50,2</u>	<u>39,5</u>	<u>2306</u> 2314
	34,1	38,6	47,4	60,5	44,6	

* ТВО – тепло-влажностная обработка;

Над чертой результаты контрольных образцов, *под чертой* – активированных образцов.

Использование предварительного смешения влажного песка с цементом, позволяет увеличить прочность рядового бетона после 28 суток твердения воздушно-влажных условиях в среднем на 20-40 % (на 12-21 % после ТВО).

Исследования показали, что целесообразным является предварительное активирование увлажненных цементно-песчаных смесей в ЦСДРТ в течение 60 с также при изготовлении ячеистых бетонов (пенобетоны). При этом прочность при сжатии неавтоклавных пенобетонов в возрасте 28 суток повышается на 26-67 % без существенного отклонения их от проектной плотности.

Испытания полупромышленной установки ЦСДРТ периодического действия для изготовления бетонных смесей, проводились на базе ООО «ЗКПД ТДСК» (г. Томск).

Полупромышленная установка ЦСДРТ периодического действия представляет собой барабан с внутренним диаметром – 0,6 м и длиной образующей барабана – 0,4 м.

Крестообразный ротор образован четырьмя стойками и четырьмя гребенками. Гребенки содержат по 9 рабочих пальцев диаметром 10 мм и высотой 70 мм. Зазор между внутренним диаметром барабана и пальцами – 2 мм.

Число оборотов барабана – 1250 об/мин, ротора – 1250 об/мин. Мощность электродвигателей барабана и ротора по 2 кВт.

Соответствие условий активации цементно-песчаных смесей в лабораторной и полупромышленной установке обеспечивалось путем загрузки материала, в соотношении Ц:П = 0,35:0,65, при влажности песка $W = 3,5\%$. Время активации также варьировалось от 30 до 120 с, при этом смесь дополнительно увлажнялась до 8 %. Общее количество загружаемого материала составляло 8 кг.

Удельный расход энергии для данной установки при оптимальных параметрах составляет 16,6 кВт·ч/т (для сравнения удельный расход для дезинтегратора – 40 кВт·ч/т). При этом также происходит увеличение удельной поверхности смеси с 175 до 330 м²/кг (по ПСХ-2).

С применением полупромышленного ЦСДРТ были изготовлены образцы тяжелого бетона заводской рецептуры, проектной Марки 300 (класс В25). Испытания образцов представлены в табл. 6.

Таблица 6. Состав бетонной смеси и результаты испытаний бетона

№ п.п.	Состав бетонной смеси, кг/м ³					Время активации, с	ОК, см	Прочность при сжатии, МПа	
	бетона							после ТВО	после 28 сут.
	Цемент	Песок	Гравий	Вода	В/Ц				
1	320	610	1250	170	0,53	0	7	28,6	36,7
2	320	610	1250	170	0,53	30	8	39,1	51,0
3	320	630	1282	150	0,45	60	9	39,5	65,2
4	320	630	1282	150	0,45	120	9	37,5	64,5
5	272	650	1341	150	0,55	60	9	28,3	44,3

Анализ поверхностей разрушения бетонных образцов показал, что их разрушение происходит не только по цементно-песчаной матрице, но и по зернам крупного заполнителя. Использование более прочного заполнителя позволит увеличить прочность бетона. Из данных табл. 6 следует, что использование предварительного смешения влажного песка с цементом, позволяет увеличить прочность рядового бетона на 29-78 % без применения каких-либо добавок. Снижение расхода цемента на 15 % (состав 5) приводит к уменьшению прочности бетона, тем не менее, она остается достаточно высокой (44,3 МПа) и превышает прочность бетона, полученного без активации на 20,7 %.

Предварительное смешение цемента с песком позволит более эффективно использовать лежалые цементы.

На основании полученных данных был оценен экономический эффект от внедрения данного метода, который составит около 300 руб/м³ бетона, вследствие увеличения марки готовых изделий и около 700 руб/м³ за счет снижения расхода вяжущего и повышения при этом марочной прочности бетонов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При обработке увлажненной цементно-песчаной смеси в лабораторном центробежном смесителе-дезинтеграторе в течение 30-120 с происходит уменьшение среднеобъемного размера частиц с 17,9 до 14,3 мкм. Наряду с этим происходит увеличение удельной поверхности смеси с 175 до 269 м²/кг (по ПСХ-2) и с 1264 до 1771 м²/кг (по БЭТ).

2. При активации цемента увлажненным песком в лабораторном центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа в течение 30-120 с его степень гидратации достигает 5-7 %. При этом также происходит снижение истинной плотности цементно-песчаной смеси, вследствие увеличения объема новообразований при гидратации цемента с 2877 кг/м³ до 2768 кг/м³. Это свидетельствует о том, что происходит не просто механическая активация смеси, а механохимическая.

3. Активация цементно-песчаной смеси в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного типа увеличивает прочность мелкозернистого бетона после 28 суток твердения в воздушно-влажных условиях в среднем на 40 %, причем прочность активированных образцов в течение 60 и 120 с практически соизмерима, что связано с агломерацией частиц после 120 с. Поэтому оптимальным временем активации является 60 с.

4. Водный раствор 0,5 % плавиковой кислоты позволяет повысить прочность цементного камня уже после 3 суток твердения воздушно-влажных условиях до прочности бездобавочного цементного камня 28 суточного твердения, а добавка 4 % микрокремнезема – превысить данную прочность на 25,2 %.

После 28 суток твердения воздушно-влажных условиях прочность цементного камня увеличивается в среднем на 29,8 % с добавкой до 1 % HF, на 43,2 % с добавкой 1 % H₂SO₄, на 28,4 % с 0,002 % раствором алкилбензолсульфоната натрия и на 35,8 % с добавкой 4 % микрокремнезема.

5. При затворении цемента 2 % раствором плавиковой кислоты, происходят обменные реакции с алюминатной фазой цемента, в результате чего образуются труднорастворимые соединения Ca₂AlF₇, AlF₃, которые выступают в роли центров кристаллизации для продуктов гидратации клинкерных минералов цемента.

6. Введение химических добавок при изготовлении мелкозернистых бетонов позволяет повысить прочность данных видов бетонов к 28-ми суткам твердения в воздушно-влажных условиях в среднем на 38,2 % с добавкой 0,5 % раствора HF, на 26,4 % – 1 % раствора H₂SO₄, на 18,6 % – 0,002 % раствора алкилбензолсульфоната натрия и на 53,6 % – 4 % микрокремнезема.

7. Показано влияние химических добавок на предварительно активированную цементно-песчаную смесь:

- 0,5 % раствор HF практически не меняет прочность бетона, изготовленного из активированной цементно-песчаной смеси;
- 1 % раствор H₂SO₄ снижает прочность данных видов бетонов на 14 %;
- добавки 0,002 % раствора алкилбензолсульфоната натрия и 4 % микрокремнезема (от массы цемента) незначительно повышают прочность мелкозернистых бетонов (в среднем на 3-7 %), но при этом снижают время активации до 30 с.

8. Использование предварительно активированной смеси цемента с увлажненным песком в центробежном смесителе-дезинтеграторе роторного

типа в течение 60 с, позволяет повысить прочность при сжатии тяжелых бетонов в возрасте 28 суток на 20-40 %, а неавтоклавных пенобетонов на 26-67 % без существенного отклонения их от проектной плотности.

9. Экономический эффект от внедрения центробежного смесителя-дезинтегратора роторного типа в технологический процесс позволит получать прибыль с 1 м³ бетона (за счет повышения марки готовых изделий) в среднем около 300 руб.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Лотов В.А., **Сударев Е.А.**, Кутугин В.А. Физико-химические процессы при активации цементно-песчаной смеси в центробежном смесителе // Известия вузов. Физика. - 2011 - Т. 54 - №. 11/3 - С. 346-349.

2. Лотов В.А., **Сударев Е.А.**, Иванов Ю.А. Тепловыделение в системе цемент-вода при гидратации и твердении // Строительные материалы, 2011. - № 11 - С. 35-37.

3. Лотов В.А., Кутугин В.А., **Сударев Е.А.**, Митина Н.А., Ревенко В.В. Защитные и ремонтные составы на основе шлакощелочных вяжущих для бетона // Техника и технология силикатов. - 2011 - Т. 18 - №. 3 - С. 2-4.

4. Лотов В.А., **Сударев Е.А.** Влияние хлористого натрия и углекислого кальция на реологические характеристики синтетических пенообразователей в производстве пенобетона // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 50-52.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации

5. **Сударев Е.А.** Механическое диспергирование цемента и получение на его основе высокопрочных бетонов // Современные техника и технологии: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 3-х томах - Томск, ТПУ, 12-16 апреля 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. - С. 247-249.

6. Лотов В.А., Ревенко В.В., Кутугин В.А., **Сударев Е.А.**, Митина Н.А. Защитные покрытия для бетона на основе шлакощелочных вяжущих, базальтовой чешуи и микрофибры // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады X Всероссийской научно-практической конференции - Бийск, 26-28 мая 2010. - Бийск: АлтГТУ, 2010. - С. 136-140.

7. **Сударев Е.А.** Повышение устойчивости пенобетонных смесей с синтетическими пенообразователями // Сборник докладов Международного семинар-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей - Москва, 26-28 октября 2010. - Москва: Экспоцентр, 2010. - С. 41-43.

8. Новосёлова А.П., **Сударев Е.А.** Исследование влияния добавок на процессы гидратации и твердения цемента // Проблемы геологии и освоения недр: труды XV Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири, в 2-х томах, Томск, 4-8 апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 583-584.

9. Новосёлова А.П., **Сударев Е.А.** Влияние ультрадисперсного кремнезема на процессы гидратации и твердения цемента // Современная техника и технологии: Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3-х томах, Томск, 18-22 апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 211-212.

10. **Сударев Е.А.** Механохимическая активация цемента и получение на его основе высокопрочных бетонов // Физико-химия и технология неорганических материалов: Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 15-18 ноября 2011. - Москва: ИМЕТ РАН, 2011 - С. 477-478.

11. **Сударев Е.А.**, Новосёлова А.П. Влияние химических добавок на процессы гидратации и твердения предварительно активированной цементно-песчаной смеси // Международный год химии: Сборник материалов молодежной конференции, Казань, 15-16 ноября 2011. - Казань: КНИТУ, 2011. - С. 216-217.

12. Лозовская И.В., **Сударев Е.А.** Мелкозернистые бетоны на основе отходов металлургической промышленности // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники Л.Л. Халфина, в 2-х томах, Томск, 2-7 апреля 2012. - Томск: Изд-во ТПУ, 2012 – Т. 2 – С. 666-667.

13. **Сударев Е.А.** Проектирование составов особо тяжелых бетонов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники Л.Л. Халфина, в 2-х томах, Томск, 2-7 апреля 2012. - Томск: Изд-во ТПУ, 2012 – Т. 2 – С. 676-678.

14. **Сударев Е.А.**, Новосёлова А.П. Влияние растворов кислот на процессы гидратации и твердения цемента // Менделеев 2012. Неорганическая химия. VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов.- Спб.: Изд. Соло, 2012.- С. 314-316.

Патенты и заявки на изобретение

15. Патент № 2458879 РФ. МПК С04В 24/24. Пенообразователь для изготовления ячеистых бетонов / Лотов В.А., **Сударев Е.А.** // Заявлено 22.02.2011. Опубл. 20.08.2012. Бюл. № 23.

16. Положительное решение о выдаче патента на изобретение № 2011108326/03 (011945). Химическая добавка для ускорения твердения цемента / Лотов В.А., **Сударев Е.А.** // Заявлено 03.03.2011. Опубл. 01.06.2012.